

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C10L 1/22, 1/14		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/46640
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Dezember 1997 (11.12.97)
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP97/02781		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum:	28. Mai 1997 (28.05.97)		
(30) Prioritätsdaten: 196 22 052.1	31. Mai 1996 (31.05.96)	DE	Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): WENDEROTH, Bernd [DE/DE]; Römerstrasse 115c, D-68623 Lampertheim (DE). UZELAC, Ljiljana [HR/DE]; Ernst-Eiselen-Strasse 81, D-67069 Ludwigshafen (DE). FAUL, Dieter [DE/DE]; Buchenweg 9, D-67150 Niederkirchen (DE). DRALLE-VOSS, Gabriele [DE/DE]; Am Hinkelstein 33, D-64665 Alsbach-Hähnlein (DE).			
(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Frohwitter, Geissler & Partner, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).			

(54) Title: PARAFFIN DISPERSANTS FOR CRUDE OIL MIDDLE DISTILLATES

(54) Bezeichnung: PARAFFINDISPERGATOREN FÜR ERDÖLMITTELDESTILLATE

(57) Abstract

The invention concerns a mixture containing: (a) between 10 and 90 wt % of at least one imide comprising a copolymer based on an alpha-olefin and an ethylenically unsaturated dicarboxylic acid and a polyamine; and (b) between 10 and 90 wt % of at least one reaction product of a poly (C₂-20) carboxylic acid, comprising at least one tertiary amino group, with secondary amines. The invention also concerns the use of this mixture as a paraffin dispersant for crude oil middle distillates.

(57) Zusammenfassung

Mischung, enthaltend (a) 10 bis 90 Gew.-% mindestens eines Imides aus einem Copolymerisat auf der Basis eines α -Olefins und einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure und einem Polyamin und (b) 10 bis 90 Gew.-% mindestens eines Umsetzungsproduktes einer mindestens eine tertiäre Aminogruppe aufweisenden Poly(C₂-20-carbonsäure) mit sekundären Aminen, sowie ihre Verwendung als Paraffindispergator in Erdölmitteldestillaten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	RS	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Leitland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

Paraffindispersatoren für Erdölmitteldestillate

5

Die Erfindung betrifft eine Mischung, enthaltend

10

(a) 10 bis 90 Gew.-% mindestens eines Imides aus einem Copolymerisat auf der Basis eines α -Olefins und einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure und einem Polyamin und

15

(b) 10 bis 90 Gew.-% mindestens eines Umsetzungsproduktes einer mindestens eine tertiäre Aminogruppe aufweisenden Poly(C_{2-20} -carbonsäure) mit sekundären Aminen,

sowie ihre Verwendung als Zusatz für Erdölmitteldestillate.

20

Erdöldestillate, insbesondere Mitteldestillate, wie Gasöle, Dieselöle oder leichte Heizöle, die durch Destillation aus Erdölen gewonnen werden, weisen je nach Herkunft des Rohöls unterschiedliche Anteile an n-Paraffinen auf, die beim Abkühlen kristallisieren können. Dieser Punkt wird als Trübpunkt oder Cloud Point (CP) bezeichnet. Bei weiterer Abkühlung bilden die plättchenförmigen n-Paraffinkristalle eine Art Kartenhausstruktur, so daß das Mitteldestillat (MD) stockt, obwohl der überwiegende Teil noch flüssig ist. Dieser Punkt wird als Stockpunkt bezeichnet, der Punkt, an dem das Mitteldestillat gerade noch fließfähig ist, als Pour Point. Durch die ausgefallenen Paraffine im Temperaturbereich zwischen Trübpunkt und Stockpunkt wird die Fließfähigkeit, insbesondere von Kraftstoffen, erheblich beeinträchtigt. Die Paraffine verstopfen Filter und verursachen bei Kraftstoffen eine ungleichmäßige Verteilung.

ßige oder völlig unterbrochene Kraftstoffversorgung zum Motor. Ähnliche Störungen treten bei leichten Heizölen auf.

Es ist bekannt, daß durch geeignete Zusätze zum Erdöldestillat das Kristallwachstum der Paraffine, insbesondere in Destillat-Kraftstoffen, modifiziert werden kann. Gut wirksame Additive verhindern einerseits, daß Paraffine in Mitteldestillaten derartige kartenhausähnliche Strukturen ausbilden und die Mitteldestillate bei Temperaturen von wenigen °C unterhalb der Temperatur, bei der die ersten Kristalle ausfallen, bereits fest werden. Andererseits bewirken diese Additive die Ausbildung feiner, gut kristallisierter, separater Paraffinkristalle, welche die Filter passieren können, so daß ein störungsfreier Kraftstofftransport sichergestellt ist. Die Wirksamkeit der Fließverbesserer wird nach der europäischen Norm EN 116 indirekt durch die Messung des "Cold Filter Plugging Point" (CFPP) bestimmt.

US 3,048,479 betrifft die Verbesserung der Pour Point-Charakteristiken von Mitteldestillaten und der Fließfähigkeit der Mitteldestillate bei niedrigen Temperaturen. Als Pour Point-Erniedriger wird ein Copolymer aus Ethylen und einem Vinylfettsäureester mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen im Ester beschrieben, das ein Molekulargewicht im Bereich von 1.000 bis 3.000 hat und 15 bis 25 Gew.-% des Vinylesters enthält. Insbesondere wird ein Ethylen/Vinylacetat-Copolymer beschrieben.

US 3,627,838 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Copolymeren aus Ethylen und Vinylacetat zur Verwendung als Pour Point-Erniedriger zur Verbesserung der Qualität von Mitteldestillaten. Das Copolymer enthält 28 bis 60 Gew.-% Vinylacetat und hat ein Molekulargewicht im Bereich von 2000 bis 6000.

DE-A-1 914 756 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mischpolymerisaten sowie deren Verwendung in Destillatölen. Mit dem Verfahren werden Mischpolymerivate aus Ethylen und Vinylacetat hergestellt, wobei der Anteil an verzweigten Ethylenketten gering gehalten werden kann. Das Molverhältnis von Ethylen zu Vinylacetat beträgt 4,2 bis 6,2. Die Mischpolymerivate werden als Pour Point-Erniedriger und zur Verbesserung der Fließeigenschaften des Destillatöls verwendet.

DE-C-1 147 799 betrifft einen Erdöldestillat-Treib- bzw. -Brennstoff. Der Brenn- bzw. Treibstoff enthält ein Mischpolymerat aus Ethylen und Vinylacetat mit einem Molekulargewicht zwischen etwa 1000 und 3000. Das Mischpolymerat dient der Verbesserung der Fließfähigkeit bei tiefen Temperaturen.

EP-A-0 084 148 betrifft Erdölmitteldestillate mit verbesserten Fließeigenschaften. Die Erdölmitteldestillate enthalten 0,005 bis 0,5 Gew.-% eines Ethylen/Vinylpropionat-Copolymerats mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 3000 und einem Vinylpropionatgehalt von 5 bis 29 Gew.-%, bezogen auf das Copolymer. Das Copolymer dient als Fließverbesserer.

Die ausgefallenen Paraffinkristalle neigen aufgrund ihrer gegenüber dem flüssigen Teil höheren Dichte dazu, sich beim Lagern der Erdölmitteldestillatzusammensetzungen mehr und mehr am Boden des Behälters abzusetzen. Dadurch bildet sich im oberen Behälterteil eine homogene paraffinarme und am Boden eine zweiphasige paraffinreichere Schicht. In Fahrzeugtanks, wie auch in Lager- oder Liefertanks von Mineralölhändlern befindet sich der Abzug des Erdölmitteldestillates oft nur wenig oberhalb des Tankbodens. Somit besteht die Gefahr, daß es bei einer hohen Konzentration an festen Paraffinen in diesem Bereich zu Verstopfungen von Filtern und Dosiereinrichtungen kommt.

Durch den zusätzlichen Einsatz von Paraffindispersatoren (Wax Anti Settling Additive) können diese Probleme verringert werden.

EP-A-0 398 101 betrifft Umsetzungsprodukte von Aminoalkylenpolycarbon-
5 säuren mit sekundären Aminen und Erdölmitteldestillatzusammensetzungen,
die diese enthalten. Insbesondere werden Nitriloessigsäureamide neben Ethy-
len/Vinylpropionat-Copolymeren, Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren bzw. Ethy-
len/Ethylhexylacrylat-Copolymeren als Fließverbesserer in Erdölmitteldestillat-
zusammensetzungen eingesetzt, um die Kältefließfähigkeit der Erdölmitteldes-
10 tillatzusammensetzung zu verbessern und die Dispergierung von ausgeschiede-
nen Paraffinkristallen zu verbessern.

WO 96/06902 betrifft Polymermischungen und ihre Verwendung als Zusatz
für Erdölmitteldestilate. Die Polymermischungen enthalten ein Imid aus ei-
15 nem Copolymerisat auf der Basis eines α -Olefins und einer ethylenischen
ungesättigten Dicarbonsäure und einem Polyamin sowie ein davon verschiede-
nes Copolymerisat, das mindestens 2 Monomere aus der Gruppe, bestehend
aus Ethylen, Acrylestern, Vinylestern, Vinylethern und ethylenisch ungesättig-
ten Dicarbonsäuren oder Dicarbonsäurederivaten enthält. Vorzugsweise enthält
20 das Copolymerisat mindestens die Monomere Ethylen und Vinylester, insbe-
sondere ist das Copolymerisat ein Ethylen/Vinylpropionat-Copolymer.

Nicht in allen Erdölmitteldestillatzusammensetzungen reicht die Dispergier-
wirkung der in EP-A-0 398 101 beschriebenen Paraffindispersatoren aus. Bei
25 den in WO 96/06902 beschriebenen Paraffindispersatoren ist die Fließfähig-
keit der damit hergestellten Erdölmitteldestillatzusammensetzungen unzurei-
chend.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Paraffindispersators für Erdölmitteldestillatzusammensetzungen, der für eine Vielzahl von Erdölmitteldestillaten wirksam ist.

- 5 Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Paraffindispersatoren, die in Verbindung mit Fließverbesserern die Fließeigenschaften von Erdölmitteldestillatzusammensetzungen verbessern.

- 10 Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Paraffindispersatoren, die als konzentrierte Lösung eingesetzt werden können.

Diese und weitere Aufgaben werden gelöst von einer Mischung, wie sie vorstehend aufgeführt ist, sowie durch Konzentrate und Erdölmitteldestillatzusammensetzungen, wie sie nachstehend definiert sind.

15

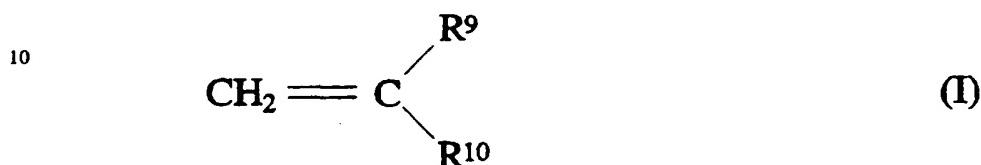
KOMPONENTE (a)

Die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten 10 bis 90 Gew.-% eines Imides aus einem Copolymerisat auf der basis eines α -Olefins und einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure und einem Polyamin (Komponente (a)), die im folgenden auch Copolymerisat (a) genannt wird.

20 Die Copolymerivate (a) haben im allgemeinen ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 200 bis 50000, vorzugsweise von 500 bis 20000. Die Copolymerivate (a) enthalten vorzugsweise 30 bis 70 mol-%, besonders bevorzugt 25 40 bis 60 mol-%, α -Olefin und 30 bis 70 mol-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 mol-%, jeweils bezogen auf die Menge (a), Imid aus einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure und einem Polyamin. Ganz besonders

bevorzugt ist ein alternierendes Copolymerisat mit gleichen molaren Anteilen an Imid und α -Olefin.

Im allgemeinen werden verzweigte oder geradkettige α -Olefine der allgemeinen Formel I



15 worin R⁹ Wasserstoff oder einen C₁-C₁₀-Alkylrest und R¹⁰ einen Alkyl-, Alkenyl- oder Arylrest bedeutet, eingesetzt. Geeignet sind beispielsweise α-Olefine wie 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen, 1-Hexadecen, 1-Octadecen oder Gemische von 1-Alkenen mit 20 bis 24 oder 20 24 bis 28 C-Atomen oder längerkettige Polyethylenabkömmlinge mit endständiger CC-Doppelbindung. Auch endständig ungesättigte polymere Propen-, Buten- und Isobuten-Derivate sind geeignet. Weiterhin kommen Aryl-substituierte Olefine wie Styrol in Frage.

25 Bevorzugt sind α -Olefine mit Kettenlängen von C_{12} bis C_{40} , insbesondere geradkettige α -Olefine mit Kettenlängen von C_{12} bis C_{28} und vor allem solche mit Kettenlängen von C_{16} bis C_{24} .

30 Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden C₂₀₋₂₄- α -Olefine verwendet. Hierbei handelt es sich im allgemeinen um Mischungen von α -Olefinen, die zu über 80 Gew.-% aus α -Olefinen mit 20 bis 24 Kohlenstoffatomen bestehen.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate (a) können darüber hinaus noch bis 10 mol-% mindestens eines weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren enthalten. Beispiele für geeignete Monomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, daraus abgeleitete Ester sowie Stearylvinylester, Vinylether und Vinylester.

5

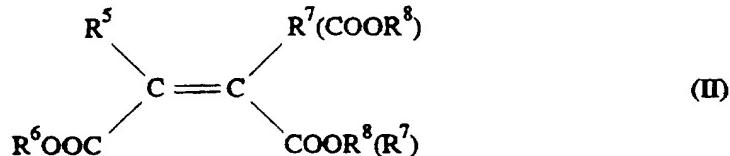
Als den Copolymerisaten (a) zugrundeliegende ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren eignen sich beispielsweise monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen, z.B. Maleinsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure und Methylenmalonsäure. Von den genannten Säuren sind Maleinsäure und Itaconsäure bevorzugt, wobei Maleinsäure ganz besonders bevorzugt ist.

Für die Herstellung der Imide lassen sich naturgemäß neben den Dicarbonsäuren auch die entsprechenden Dicarbonsäureester bzw. Dicarbonsäureanhydride verwenden.

Die erfindungsgemäß hierfür bevorzugten ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren oder Dicarbonsäurederivate lassen sich in der allgemeinen Formel II zusammenfassen

20

25



worin R⁵ bis R⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen gegebenenfalls Heteroatome enthaltenden C₁-C₂₂-Alkylrest bedeuten, wobei es sich im Falle von cis-Dicarbonsäuren der Formel II (R⁶=R⁸=H) auch um deren Säureanhydride handeln kann.

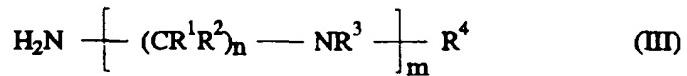
In der Regel ist es von Vorteil, die Dicarbonsäurederivate in Form der Anhydride bei der Copolymerisation einzusetzen. Die Anhydridgruppen der zu-

nächst gebildeten Copolymerisate können dann direkt mit den Polyaminen umgesetzt werden.

Beispiele hierfür sind Maleinsäureanydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäure-anhydrid, Methylenmalonsäureanhydrid.

Polyamine im Sinne der Erfindung sind Amine, die mindestens zwei Stickstoffatome enthalten.

10 Bevorzugt werden erfindungsgemäß Polyamine der Formel III



15

n 1 bis 6;

m 1 bis 3;

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl;

R³ Wasserstoff, C₂₋₂₄-Alkenyl, C₁₋₂₄-Alkyl, C₆₋₁₈-Aryl und

20 R⁴ Wasserstoff, C₁₋₂₄-Alkyl, C₂₋₂₄-Alkenyl, C₆₋₁₈-Aryl, aminhaltiges C₂₋₂₄-Alkenyl oder aminhaltiges C₁₋₂₄-Alkyl bedeuten,

verwendet.

25 Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Polyamine der Formel III sind

N-Cyclohexylpropylendiamin-1,3; N-2-Ethylhexylpropylendiamin-1,3; N-Dodecyl-1,3-Propylendiamin; N-Stearylpropylendiamin-1,3; N-Oleylpropylendiamin-

1,3; N-3-Aminopropyltaulgfettamin; N-Archedylpropylendiamin-1,3; N-Behen-

30 ylpropylendiamin-1,3; N-Benzyl-propylendiamin-1,3; 2-Aminoethylstearylamin; 2-Aminoethylbehenylamin; 2-Aminoethyloleylamin; 2-Aminoethyltaulgfettamin; N-Stearylbis hexamethylendiamin-1,6; N-Stearyl dipropylentriamin; N-Dodecyldi-

propylentriamin; N,N-Dimethylaminopropylamin-1,3; N,N-Ditridecylpropylendiamin-1,3; N,N-Bis (2-Ethylhexyl)-3-Aminopropylenamin; Bis-aminopropyltalgfettamin; Bis-aminopropylaurylamin, 1-(2-Aminopropyl)stearylamin; 1- (2-Aminopropyl)-piperazin; N-2-Aminoethyl-piperidin; N-3-Aminopropylimidazol.

5

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Polyamine der Formel IV,



10

worin R^4 wie vorstehend die Bedeutung Alkyl, Alkenyl, Aryl, aminhaltige Alkyl, aminhaltiges Alkenyl oder Wasserstoff hat, verwendet. Von diesen ist N-Talgfett-1,3-diaminopropan besonders geeignet.

15

N-Talgfett-1,3-diaminopropan ist hierbei insbesondere eine Mischung von Diaminen der Formel IV, die sich im Alkylrest R^4 unterscheiden. Die Alkylreste weisen näherungsweise eine Verteilung (in Gew.-%) von 1 % C_{12} , 3% C_{14} , 30 % C_{16} , 25 % C_{18} , 40 % C_{18} , (mit einer Doppelbindung) und 1 % C_{20-22} auf.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist Komponente (a) das Imid, welches sich von einem C_{12-40} -, vorzugsweise C_{12-28} -, insbesondere $\text{C}_{20}-\text{C}_{24}$ - α -Olefin/Maleinsäureanhydrid-Copolymerisat und einem Polyamin ableitet.

25

Die in den Copolymerisaten (a) enthaltenen sekundären oder tertiären Aminogruppen können auch in quaternierter Form vorliegen, z.B. durch Umsetzung der Imide mit anorganischen oder organischen Säuren oder durch Alkylierung mit bekannten Alkylierungsreagenzien. Mit Alkylierung sei hierbei insbesondere die Einführung einer Alkyl-, Alkenyl- oder Hydroxyalkylgruppe gemeint. Entsprechende Gegenionen sind beispielsweise die Anionen einer or-

ganischen oder anorganischen Säure, z.B. $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$, SO_4^{2-} oder Alk(en)yl- CO_2^- .

Die Herstellung der Komponente (a) erfolgt im allgemeinen durch Copolymerisation nach dem in WO 96/06902 angegebenen Verfahren.

Das mittlere Molekulargewicht (Gewichtsmittel) der erfindungsgemäßen Copolymerisate (a) beträgt im allgemeinen 200 bis 50000, vorzugsweise 500 bis 20000.

10

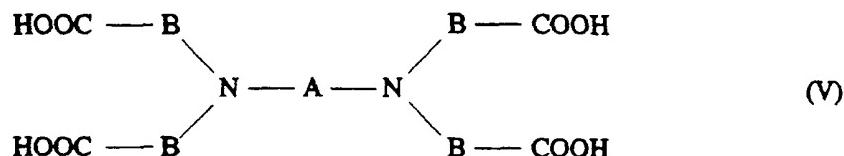
KOMPONENTE (b)

Komponente (b) ist ein Umsetzungsprodukt einer mindestens eine tertiäre Aminogruppe aufweisenden Poly(C_{2-20} -carbonsäure) mit sekundären Aminen.

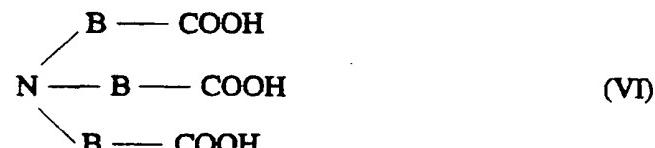
Die Polycarbonsäure enthält dabei mindestens 3 Carboxylgruppen, vorzugsweise 3 bis 12, insbesondere 3 bis 5 Carboxylgruppen. Die Carbonsäuregruppen in der Polycarbonsäure weisen vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatome auf, bevorzugt sind es Essigsäuregruppen.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist Komponente (b) ein Amid, Amidammoniumsalz, Ammoniumsalz oder ein Gemisch davon von Aminoalkylenpolycarbonsäuren der Formeln V und VI

5



10

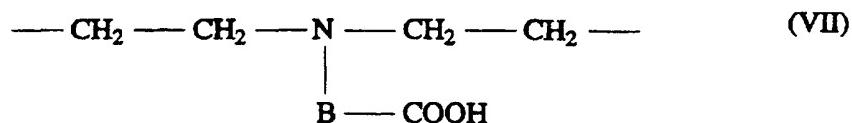


15

wobei A einen geradkettigen oder verzweigten Alkylenrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder den Rest der Formel VII

20

25



darstellt, wobei B ein 1 bis 19 Kohlenstoffatome aufweisender Rest, vorzugsweise ein C₁-19-Alkylenrest ist, insbesondere ein Methylenrest ist.
30 Vorzugsweise ist A ein Ethylenrest.

Das sekundäre Amin hat vorzugsweise die Formel HNR₂, wobei die Reste R im wesentlichen geradkettige aliphatische Reste sind, insbesondere Alkylreste mit 10 bis 30, bevorzugt 14 bis 24 C-Atomen.

- 5 Die sekundären Amine können mittels Amidstrukturen oder in Form der Ammoniumsalze an die Polycarbonsäure gebunden sein, auch zum Teil mittels Amidstrukturen und zum Teil in Form der Ammoniumsalze.

Vorzugsweise sind sie vollständig in Form der Amidstrukturen gebunden.

10

Die Amide, bzw. Amid-Ammoniumsalze bzw. Ammoniumsalze beispielsweise der Nitrilotriessigsäure, Diethylendiamintetraessigsäure oder der Propylen-1,2-diamintetraessigsäure werden durch Umsetzung der Säuren mit 0,5 bis 1,5 Mol Amin, bevorzugt 0,8 bis 1,2 Mol Amin pro Carboxylgruppe erhalten.

15

Die Umsetzungstemperaturen betragen etwa 80 bis 200°C, wobei zur Herstellung der Amide eine kontinuierliche Entfernung des entstandenen Reaktionswassers erfolgt. Die Umsetzung muß jedoch nicht vollständig zum Amid geführt werden, vielmehr können 0 bis 100 mol-% des eingesetzten Amins in Form des Ammoniumsalzes vorliegen. Speziell bevorzugte Amine sind Di-oleylamin, Dipalmitinamin, Dikokosfettamin und Dibehenylamin, insbesondere Ditalgfettamin.

20
25

Erfindungsgemäß verwendbare Komponenten (b) sind ferner in der EP-A-0 398 101 beschrieben.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung kann Komponente (b) geringe Mengen an Leitfähigkeitsverbesserern in Form von Salzen, insbesondere von kohlenwasserstofflöslichen Carbonsäuren und Sulfonsäuren bzw. deren Metall-

und Ammoniumsalzen, enthalten. Die Leitfähigkeitsverbesserer können dazu dienen, die Dispergierfähigkeit der gebildeten festen Paraffine zu erhöhen.

Die erfindungsgemäßen Polymermischungen können durch einfaches Vermischen der Komponenten (a) und (b) hergestellt werden, vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 1:10, insbesondere 3:1 bis 1:3.

Die erfindungsgemäßen Polymermischungen finden Verwendung als Zusatz für Erdölmitteldestillate, worunter Petroleum, leichte Heizöle und Dieselkraftstoffe mit einer Siedetemperatur von etwa 150 bis 400°C verstanden werden.

Die Polymermischungen können den Mitteldestillaten direkt, bevorzugt aber als 20 bis 70 Gew.-%ige Lösung (Konzentrat) zugesetzt werden. Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische oder aromatische Lösungsmittel wie Xylool oder deren Gemische, weiterhin hochsiedende Aromatengemische wie Solvent Naphtha, sowie Mitteldestillate. Die Menge an Polymermischung in den Erdölmitteldestillaten beträgt in der Regel 10 bis 10000, vorzugsweise 20 bis 5000 und besonders bevorzugt 50 bis 1000 ppm. Je nach Verwendungszweck können die Mitteldestillate noch weitere Additive wie z.B. Dispergatoren, Anti-Schaum-Mittel, Korrosionsschutzmittel, Antioxidantien, Demulgatoren, Schmierfähigkeitsverbesserer, Leitfähigkeitsverbesserer und/oder Farb- und Duftstoffe enthalten.

In der Regel enthalten die Erdölmitteldestillate zudem Fließverbesserer, beispielsweise auf Basis von Ethylen/Vinylcarboxylat-Copolymeren, insbesondere Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren, oder Ethylen/Vinylpropionat-Copolymeren.

Die erfindungsgemäßen Polymermischungen bewirken in Mitteldestillaten unabhängig von deren Herkunft eine deutliche Verbesserung der Fließeigenschaften in der Kälte, indem sie ausgeschiedene Paraffinkristalle wirksam in der Schwebewirkung halten, so daß es nicht zu Verstopfungen von Filtern und Lei-

tungen durch abgesetztes Paraffin kommt. Sie weisen eine gute Breitenwirkung auf und bewirken so, daß die ausgeschiedenen Paraffinkristalle in unterschiedlichen Mitteldestillaten sehr gut dispergiert werden.

- 5 Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

BEISPIELE:

- 10 Die Prozentangaben in den Beispielen beziehen sich jeweils auf das Gewicht.

Beispiel 1 (KOMPONENTE (a))

- 15 Das eingesetzte Maleinsäureanhydrid/C₂₀₋₂₄- α -Olefin-Copolymer enthielt beide Monomeren in gleichen molaren Mengen und hatte ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 3500.

- 20 255 g einer 50%igen Lösung eines Maleinsäureanhydrid/C₂₀₋₂₄- α -Olefin-Copolymeren wurde mit 100,2 g Aminopropyltaulgfettamin (Duomeen®T der Akzo) langsam auf 160°C erwärmt. Unter Stickstoffstrom wurde die Lösung einige Stunden bei dieser Temperatur gerührt und dabei das Kondensationswasser abdestilliert. Nach 2 Stunden betrug die Säurezahl des Produktes 5,4 mg KOH/g. Im IR-Spektrum war deutlich die Imidbande bei 1700 cm⁻¹ zu erkennen. Das erhaltene Produkt wurde mit 75 g Solvent Naphtha verdünnt, so daß der Feststoffgehalt des Produktes 50% betrug.

Beispiel 2 (KOMPONENTE (b))

240 g (0,48 mol) Ditalgfettamin und 35 g (0,12 mol) Ethylenediaminetetraessigsäure wurden aufgeschmolzen und auf 190°C erhitzt, wobei das entstandene Reaktionswasser kontinuierlich abdestillierte. Die Umsetzung wurde nach ca. 25 Stunden bei einer Säurezahl kleiner 10 und einer Aminzahl kleiner 1,1 abgebrochen. Durch Anlegen von Wasserstrahlvakuum (2 Stunden, 120°C) wurde das Reaktionswasser vollständig entfernt. Man erhielt 265 g eines braunen, wachsartigen Feststoffes. Das erhaltene Produkt wurde mit Solvent Naphtha so verdünnt, daß der Feststoffgehalt des Produktes 50 Gew.-% betrug.

Erdölmitteldestillat-Zusammensetzungen

Die erfindungsgemäßen Mischungen wurden in zwei handelsüblichen deutschen Winter-Dieselkraftstoffen geprüft, die der europäischen Dieselkraftstoff-Norm EN 590 entsprechen. Sie sind nachstehend als DK 1 und DK 2 bezeichnet und weisen die nachstehenden physikalischen Daten auf:

		DK 1	DK 2
	Cloud Point (°C) nach ISO 3015	-8	-7
	CFPP (°C) nach EN116	-12	-11
5	Dichte bei 15°C (kg/m ³) nach ASTM D 4052	830	839
	Destillation nach ISO 3405:		
	Siedeanfang (°C)	186	197
	10% Siedepunkt (°C)	210	223
	20% Siedepunkt (°C)	220	235
10	50% Siedepunkt (°C)	254	268
	90% Siedepunkt (°C)	322	328
	95% Siedepunkt (°C)	340	345
	Siedende (°C)	359	353

- 15 Aus den Komponenten gemäß Beispiel 1 und Beispiel 2 wurden die nachstehenden Mischungen hergestellt:

Mischung PD 1: 50 Gew.-% Beispiel 1, 50 Gew.-% Beispiel 2

- 20 Mischung PD 2: 60 Gew.-% Beispiel 1, 40 Gew.-% Beispiel 2

Mischung PD 3: 40 Gew.-% Beispiel 1, 60 Gew.-% Beispiel 2

VGL 1: 100% Beispiel 1

25

VGL 2: 100% Beispiel 2

VGL 1 und VGL 2 sind Vergleichsbeispiele der jeweiligen Einzelkomponenten.

Zudem wurde ein Fließverbesserer (MDFI) verwendet, der ein Produkt auf Basis von Ethylen/Vinylpropionat ist, welches unter dem Handelsnamen Keroflux® 5486 von der BASF AG vermarktet wird.

Die Erdölmitteldestillate wurden mit den in der nachstehenden Tabelle angegebenen Mengen der erfindungsgemäßen Mischungen PD 1 bis PD 3 bzw. 10 der Vergleichsmischungen VGL 1 und VGL 2 und mit dem Fließverbesserer MDFI bei 40°C unter Röhren vermischt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Von jedem additivierten Erdölmitteldestillat wurde der "Cold Filter Plugging Point" (CFPP) nach EN 116 bestimmt.

Die Erdölmitteldestillate mit Additiven wurden in 500 ml fassenden Glaszyllindern sodann in einem Kältebad von Raumtemperatur auf -13°C abgekühlt und 20 Stunden bei dieser Temperatur gelagert. Anschließend wurde visuell die Menge und das Aussehen der Paraffinsphase bestimmt und beurteilt. So dann wurden bei -13°C 20 Vol.% Bodenphase von jeder Probe abgetrennt und der "Cold Filter Plugging Point" (CFPP) nach EN 116 und der Cloud Point nach ISO 3015 bestimmt. Je geringer dabei die Abweichung des Cloud Points der 20 Vol.-%-Bodenphase vom Original-CP des jeweiligen 25 Mitteldestillates ist, um so besser sind die Paraffine dispergiert.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in den nachstehenden Tabellen 1 und 2 aufgeführt:

Tabelle 1: Dispergierversuche in DK 1, CP: -8 °C, CFPP, -12 °C

Bei-spiele	Dosie-rung (ppm)	MDFI (ppm)	CFPP (°C)	Paraffin-sediment (Vol.-%)	disper-gierte Paraffine (Vol.-%)	20%-Bo-denphase CFPP (°C)	20%-Bo-denphase CP (°C)	
5	PD 1	150	200	-31	1	99	-21	-6
	PD 2	150	200	-30	3	97	-21	-7
	PD 3	150	200	-32	4	96	-30	-6
	VGL 1	150	200	-19	1	99	-17	-7
	VGL 2	150	200	-32	28	72	-23	-1

10

Tabelle 2: Dispergierversuche in DK 2, CP: -7°C, CFPP: -11 °C

Bei-spiele	Dosie-rung (ppm)	MDFI (ppm)	CFPP (°C)	Paraffin-sediment (Vol.)-%	disper-gierte Paraffine (Vol.-%)	20%-Bo-denphase CFPP (°C)	20%-Bo-denphase CP (°C)	
15	PD 1	150	200	-28	14	86	-24	-4
	PD 2	150	200	-27	10	90	-27	-6
	PD 3	150	200	-29	18	82	-26	-4
	VGL 1	150	200	-22	4	96	-24	-6
	VGL 2	150	200	-29	34	66	-20	-2

20 Aus den Versuchsergebnissen geht hervor, daß die die erfundungsgemäßen Mischungen enthaltenen Erdöldestillate einen sehr niedrigen CFPP aufweisen und gleichzeitig eine minimale Menge an Paraffinsediment.

25 Vergleichsbeispiel VGL 1 führt in DK 1 und DK 2 zu einem schlechten (hohen) CFPP. Für VGL 2 ergeben sich hohe Werte an Paraffinsediment und ein hoher Cloud Point der 20%-Bodenphase.

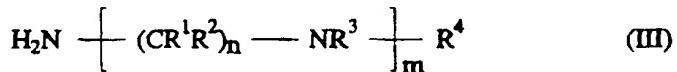
Dies zeigt, daß durch die erfindungsgemäßen Mischungen der Komponenten (a) und (b) in Erdölmitteldestillaten unabhängig von der Herkunft die Fließ-eigenschaften in der Kälte deutlich verbessert werden können. Die ausgeschiedenen Paraffinkristalle werden wirksam in der Schwebewirksamkeit gehalten, so daß es nicht zu Verstopfungen von Filtern und Leitungen durch sedimentiertes Paraffin kommen kann. Die erfindungsgemäßen Mischungen weisen eine gute Breitenwirkung auf und bewirken, daß die ausgeschiedenen Paraffinkristalle in unterschiedlichen Mitteldestillaten sehr gut dispergiert werden. Gleichzeitig tragen sie zu einem verbesserten "Cold Filter Plugging Point" (CFPP) bei.

Patentansprüche

5 1. Mischung, enthaltend

- (a) 10 bis 90 Gew.-% mindestens eines Imides aus einem Copolymerisat auf der Basis eines α -Olefins und einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure und einem Polyamin und
- 10 (b) 10 bis 90 Gew.-% mindestens eines Umsetzungsproduktes einer mindestens eine tertiäre Aminogruppe aufweisenden Poly-(C₂-20-carbonsäure) mit sekundären Aminen.

15 2. Mischung nach Anspruch 1, wobei das Polyamin ein Amin der Formel III



20

ist, worin

n 1 bis 6;

25

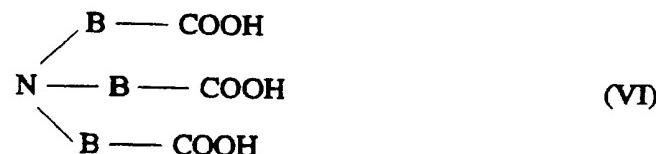
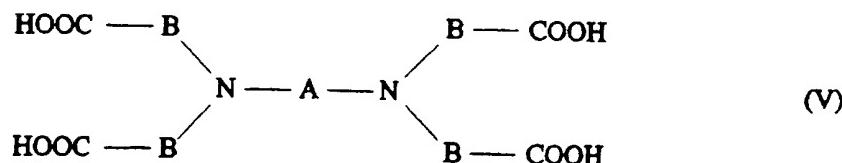
m 1 bis 3;

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl;

30 R³ Wasserstoff, C₂-24-Alkenyl, C₁-24-Alkyl, C₆-18-Aryl und

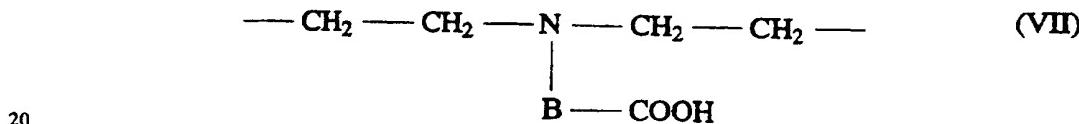
R^4 Wassertoff, C₁₋₂₄-Alkyl, C₂₋₂₄-Alkenyl, C₆₋₁₈-Aryl, aminhaltiges C₂₋₂₄-Alkenyl oder aminhaltiges C₁₋₂₄-Alkyl bedeuten,

und/oder wobei die mindestens eine tertiäre Aminogruppe aufweisende Poly(C₂₋₂₀-carbonsäure) die nachstehende Formel V oder VI aufweist



wobei A einen geradkettigen oder verzweigten C₂₋₆-Alkylenrest oder den Rest der Formel VII

15



darstellt, worin B ein C₁₋₁₉-Alkylenrest, vorzugsweise ein Methylenrest ist.

25

3. Mischung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Umsetzungsprodukt (b) ein Amid, Amidadmoniumsalz oder Ammoniumsalz ist, in dem keine, eine oder mehrere Carbonsäuregruppen in Amidgruppen überführt sind,

30

und/oder wobei das sekundäre Amin die allgemeine Formel HNR_2 aufweist, wobei die Reste R C_{10-30} -Alkylreste sind, die geradkettig oder verzweigt sind.

- 5 4. Mischung nach einem der Ansprüche 2 oder 3, wobei das Polyamin ein
Amin der Formel IV

10



15

ist, wobei R^4 die Bedeutung C_{1-24} -Alkyl, C_{2-24} -Alkenyl, C_{6-18} -Aryl, aminhaltiges C_{1-24} -Alkyl, aminhaltiges C_{2-24} -Alkenyl oder Wasserstoff hat.

20

5. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Copolymerisat der Komponente (a) ein α -Olefin/Maleinsäureimid-Copolymer ist, vorzugsweise aus einem C_{12-40} - α -Olefin,

und/oder wobei A in Komponente (b) ein Ethylenrest ist,

25

und/oder wobei der Rest R in Komponente (b) ein Talgfettrest ist, insbesondere, wobei sämtliche der vorstehenden Merkmale vorliegen.

30

6. Verwendung einer Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Zusatz für Erdölmitteldestillate.
7. Verwendung nach Anspruch 6 als Paraffindispersator für Erdölmitteldestillate.
8. Erdölmitteldestillat, enthaltend eine Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

9. Erdölmitteldestillat nach Anspruch 8, weiterhin enthaltend als Mitteldestillat-Fließverbesserer geeignete Copolymeren, insbesondere Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren und/oder Ethylen/Vinylpropionat-Copolymeren.
- 5 10. Konzentrat, enthaltend 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats, an einer Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gelöst in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 97/02781

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C10L1/22 C10L1/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 44 30 294 A (BASF) 29 February 1996 cited in the application see the whole document ---	1-10
Y	DE 42 37 662 A (BASF) 11 May 1994 see the whole document ---	1-10
Y	EP 0 398 101 A (BASF) 22 November 1990 cited in the application see the whole document ---	1-10
A	US 4 416 668 A (THOMPSON) 22 November 1983 see the whole document -----	1

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *'E' earlier document but published on or after the international filing date
- *'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *'&' document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
2 September 1997	10.09.97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer De La Morinerie, B

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interr. Application No
PCT/EP 97/02781

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 4430294 A	29-02-96	WO 9606902 A		07-03-96
		EP 0777712 A		11-06-97
DE 4237662 A	11-05-94	CA 2107276 A		08-05-94
		EP 0597278 A		18-05-94
		FI 934900 A		08-05-94
		NO 934007 A		09-05-94
		US 5376155 A		27-12-94
EP 398101 A	22-11-90	DE 3916366 A		22-11-90
		CA 2017126 A		19-11-90
US 4416668 A	22-11-83	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/02781

A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C10L1/22 C10L1/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 C10L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 44 30 294 A (BASF) 29.Februar 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-10
Y	DE 42 37 662 A (BASF) 11.Mai 1994 siehe das ganze Dokument ---	1-10
Y	EP 0 398 101 A (BASF) 22.November 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-10
A	US 4 416 668 A (THOMPSON) 22.November 1983 siehe das ganze Dokument -----	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfahrung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
2.September 1997	10.09.97
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter De La Morinerie, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur Patentfamilie gehören

Inter
enzeichen

PCT/EP 97/02781

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4430294 A	29-02-96	WO 9606902 A		07-03-96
		EP 0777712 A		11-06-97
DE 4237662 A	11-05-94	CA 2107276 A		08-05-94
		EP 0597278 A		18-05-94
		FI 934900 A		08-05-94
		NO 934007 A		09-05-94
		US 5376155 A		27-12-94
EP 398101 A	22-11-90	DE 3916366 A		22-11-90
		CA 2017126 A		19-11-90
US 4416668 A	22-11-83	KEINE		

